






HEAT-RESISTANT FLEXIBLE SCREEN PRINTING INK

Patent number: JP8003502
Publication date: 1996-01-09
Inventor: PEETAA BIIA; YOA HIMU BANKU; PEETAA KAPEREN
Applicant: BAYER AG
Classification:
- international: C09D11/10; B29C45/14; B29C45/16; C08G64/16; B29K69/00
- european: C08G64/06; C09D11/10D
Application number: JP19950171578 19950615
Priority number(s): DE19944421561 19940620

Also published as:

 EP0688839 (A2)
 US5648414 (A1)
 EP0688839 (A3)
 DE4421561 (A1)
 EP0688839 (B1)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP8003502

Abstract of corresponding document: **US5648414**

High-temperature-resistant, flexible screen printing inks containing as binder a thermoplastic aromatic polycarbonate with a molecular weight +E, ovs M+EE w (weight average) of at least 10,000 which contains bifunctional carbonate structural units corresponding to formula (I): (I) in which R1 and R2 independently of one another represent hydrogen, halogen, C1-8 alkyl, C5-6 cycloalkyl, C6-10 aralkyl, m is an integer of 4 to 7 R3 and R4 may be individually selected for each X and, independently of one another, represent hydrogen or C1-6 alkyl and X represents carbon with the proviso that, at least one atom X, R3 and R4 are both alkyl, and halogen-free solvents or solvent mixtures.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3502

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/10	P T V			
B 2 9 C 45/14		8823-4F		
45/16		8823-4F		
C 0 8 G 64/16	N P T			
// B 2 9 K 69:00				

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-171578	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22)出願日	平成7年(1995)6月15日	(72)発明者	ペーター・ビーア ドイツ47800クレーフエルト・ベテルシュ トラークセ27
(31)優先権主張番号	P 4 4 2 1 5 6 1. 4	(72)発明者	ヨアヒム・バンク ドイツ41541ドルマーゲン・ツュルビヒヤ ーシュトラークセ7
(32)優先日	1994年6月20日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性で柔軟なスクリーン印刷インク

(57)【要約】

【目的】 本発明は耐熱性の柔軟なスクリーン印刷インクを目的とする。

* 【構成】

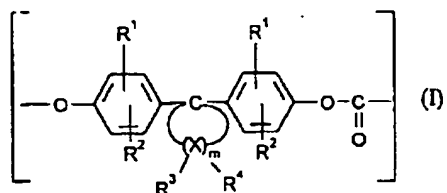
【外1】

*

本発明は結合剤として少なくとも10,000の分子量 \bar{M}_w (重量平均)を有

し、式 (I)

【化1】



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 及び X は本明細書に記載の意味を有する、に対応する二官能性カーボネート構造単位を含む熱可塑性芳香族ポリカーボネート、及び好ましくはハロゲンを含めぬ溶媒または溶媒混合物を含む耐熱性で柔軟なスクリーン印刷インクからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

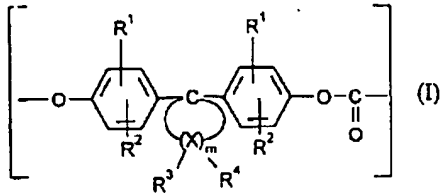
* 【外1】

*

結合剤として少なくとも10,000の分子量 \bar{M}_w (重量平均)を有し、式(

I)

【化1】



式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立して水素、ハロゲン、 C_{1-8} アルキル、 C_{5-6} シクロアルキル、 C_{6-10} アリールアルキルを表わし、 m は4~7の整数であり、 R^3 及び R^4 は各Xに対して個々に選ぶことができ、かつ相互に独立して水素または C_{1-6} アルキルを表わし、そしてXは炭素を表わし、但し少なくとも1個の原子Xで、 R^3 及び R^4 は共にアルキルである、に対応する二官能性カーボネート構造単位を含む熱可塑性芳香族ポリカーボネート、及び好ましくはハロゲンを含め溶媒または溶媒混

合物を含む耐熱性で柔軟なスクリーン印刷インク。
【請求項2】 280℃以上の温度でのインサート成形により射出成形製品を化粧し、その際に射出成形化合物として好ましいポリカーボネートを用いることからなる、請求項1に記載のスクリーン印刷インクの使用。

【発明の詳細な説明】

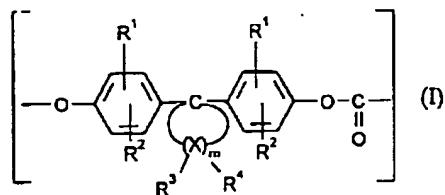
【0001】スクリーン印刷は多面的かつ万能的に使用できる印刷方法である。用いるスクリーン印刷インクは勿論特殊な用途及び印刷基体に適合できなければならない。いずれかの印刷インク、ラッカー及びコーティング※30

20,000~300,000の範囲の \bar{M}_w (重量平均分子量)値を有し、式(

【0007】)

【0008】

【化2】



【0009】式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立して水素、ハロゲン、好ましくは塩素または臭素、 C_{1-8} アルキル、 C_{5-6} シクロアルキル、 C_{6-10} アリール、好ましくはフェニル、及び C_{7-12} アラルキル、好ましくはフェニル- C_{1-4} -アルキル、より殊にベンジルを表わし、 m は4~7、好ましくは4または5の整数であり、 R^3 及び R^4 は各Xに対して個々に選ぶことができ、かつ相互に独立して水素または C_{1-6} アルキルを表わし、そしてXは炭素であり、但し少なくとも1個の原子X、 R^3 及び R^4 は共にアルキルである、に対応する二官能性カー

※組成物と同様に、スクリーン印刷インクは大まかに揮発分及び不揮発分に分け得る多くの成分を含有する。

【0002】不揮発成分は殆んどの場合に問題を生じさせない処理のために極めて少量のみ必要とされるが、それでも不可欠である結合剤、顔料、フィラー及び補助剤を含む。揮発成分は本質的に有機溶媒及びまた水である。不揮発性結合剤は最終印刷物が摩耗、熱及び機械的ひずみの効果に耐るようにインクが基体に固着することを確実にする。

【0003】従って、必要とされる(例えばインサート成形による射出成形製品の耐摩耗性表面改質に対して)結合剤は射出成形に用いる高温で溶融すべきでなく、基体に強固に付着すべきであり、そして柔軟であるべきである。これらの要求は特別な高度に耐熱性のポリカーボネートにより満足される。

【0004】本発明は

A) 結合剤として少なくとも1つの二重に2置換されたジヒドロキシフェニルシクロアルカンに基づとするポリカーボネート及び

B) 溶媒としてハロゲンを含め溶媒または溶媒混合物を含む耐熱性の柔軟なスクリーン印刷インクに関する。

【0005】適当なポリカーボネートAは好ましくは少なくとも10,000、好ましくは

【0006】

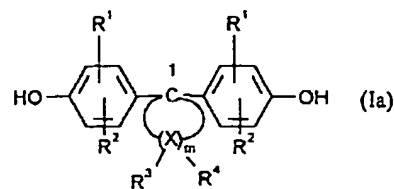
【外2】

ポネート構造を含む高分子量の、熱可塑性芳香族ポリカーボネートである。

【0010】ポリカーボネートAに対する出発生成物は式(Ia)

【0011】

【化3】



【0012】式中、X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び m は式(I)に対して定義されるものである、に対応するジヒドロキシフェニルシクロアルカンである。

【0013】好ましくは1~2個の原子X及び、より好ましくは1個の原子Xで、 R^3 及び R^4 は共にアルキルである。

【0014】好適なアルキル基はメチルであり：ジフェ

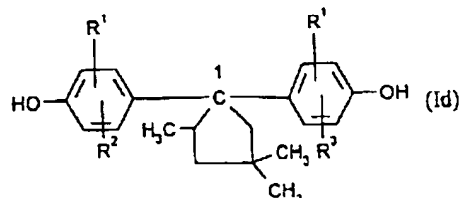
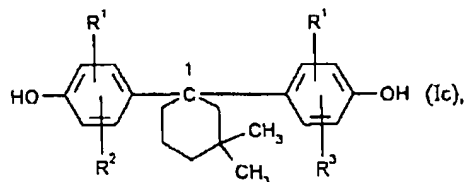
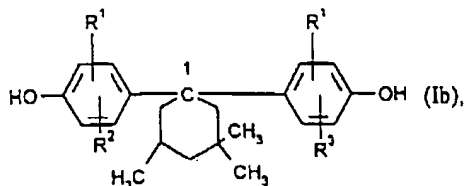
3

ニル置換されたC原子(C-1)に対して α -位にあるX原子は好ましくはジアルキル置換されておらず、一方C-1に対して β -位にあるものは好ましくはジアルキル置換される。

【0015】好適なジヒドロキシフェニルシクロアルカンは環式脂肪族成分中に5及び6個の環C原子を有するもの[m=式(Ia)中で4または5]、例えば式(Ib)~(Id)に対応するジフェノールである:

【0016】

【化4】



【0017】1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン[R¹及びR²=Hである式(Ib)]が殊に好ましい。ポリカーボネートAはドイツ国特許出願公開第P3,832,396.6号(LeA26,344)に従って式(Ia)に対応するジフェノールから製造し得る。

【0018】ホモポリカーボネートが生じる式(Ia)に対応する単一のジフェノール及びまたポリカーボネートが生じる式(Ia)に対応する数種のジフェノールを共に用いることができる。

【0019】加えてまた、高分子量の、熱可塑性芳香族ポリカーボネートの製造のために、式(Ia)に対応するジフェノールを他のジフェノール例えば式(Ie)



に対応するものと混合して使用し得る。

【0020】式(Ie)に対応する適当な他のジフェノールは1個またはそれ以上の芳香族核を含むことができ、置換することができ、そして脂肪族基または式(Ia)に対応するもの以外の環式脂肪族基または架橋員としてのヘテロ原子を含有し得るZが炭素原子6~30個を含む芳香族基であるものである。

【0021】式(Ie)に対応するジフェノールの例にはヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジ

4

フェニル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-アルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-シクロアルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルフィド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-エーテル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-ケトン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホキシド、 α, α' -ビス-(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン並びにその核アルキル化及び核ハロゲン化された化合物がある。

10 【0022】これらの及び他の適当なジフェノールは例えば米国特許出願公開第3,028,365号、同第2,999,835号、同第3,148,172号、同第3,275,601号、同第2,991,273号、同第3,271,367号、同第3,062,781号、同第2,970,131号及び同第2,999,846号、ドイツ国特許出願公開第1,570,703号、同第2,063,050号、同第2,063,052号、同第2,211,956号、フランス国特許出願公開第1,561,518号及びH. シュネル著「ポリカーボネートの化学及び物理(Chemistry and Physics of Polycarbonates)、インターサイエンス出版(Interscience Publishers)、ニューヨーク1964に記載される。

20 【0023】好適な他のジフェノールは例えば4,4'-ジヒドロキシフェニル、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、 α, α' -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、2,4-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、 α, α' -ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン及び2,2-ビス-(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンである。

40 【0024】殊に好適な式(Ie)に対応するジフェノールは例えば2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン及び1,1-ビス-(4-ヒ

ロキシフェニル) -シクロヘキサンである。

【0025】2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル) -プロパンが殊に好ましい。他のジフェノールを個々に及び混合物として使用し得る。

【0026】式(I e)に対応する他の随時のジフェノールに対する式(I a)に対応するジフェノールのモル比は100モル%(I a):0モル%(I e)乃至2モル%(I a):98モル%(I e)間、好ましくは100モル%(I a):0モル%(I e)乃至10モル%(I a):90モル%(I e)間、より好ましくは100モル%(I a):0モル%(I e)乃至30モル%(I a):70モル%(I e)間、最も好ましくは100モル%(I a):0モル%(I e)乃至50モル%(I a):50モル%(I e)間であるべきである。

【0027】随時他のジフェノールと組合せた式(I a)に対応するジフェノールの高モル量ポリカーボネートはポリカーボネートの製造に対して公知である方法により製造し得る。種々のジフェノールを相互に統計的及びまたブロック的に結合し得る。

【0028】本発明によるポリカーボネートは公知の方法で分枝させ得る。分枝が必要である場合、このことは公知の方法で少量、好ましくは0.05~2.0モル%(用いるジフェノールをベースとして)の三官能性またはそれ以上の化合物、より殊に3個またはそれ以上のフェノール性ヒドロキシル基を含むものの共縮合により達成し得る。3個またはそれ以上のフェノール性ヒドロキシル基を含む分枝鎖剤の例にはフロログリシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプト-2-エン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、2,2-ビス-[4,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)-フェノール、2,6-ビス-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-プロパン、ヘキサ-[4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)-フェニル]-オルトテレフタル酸エステル、テトラ-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、テトラ-[4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)-フェノキシ]-メタン及び1,4-ビス-[4',4"-ジヒドロキシトリフェニル]-メチル-ベンゼンが含まれる。

【0029】他の三官能性化合物のあるものには2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、塩化シアヌル及び3,3-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-2,3-ジヒドロインドールがあ

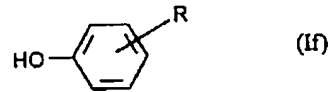
る。

【0030】ポリカーボネートAの分子量を公知の方法で調節する連鎖停止剤は代表的な濃度における一官能性化合物である。適当な化合物は例えばフェノール、t-ブチルフェノールまたは他のアルキル置換されたフェノールである。

【0031】式(I f)

【0032】

【化5】



【0033】式中、Rは分枝鎖状のC₈及び/またはC₉アルキル基である、に対応する少量のフェノールが殊に分子量を調節するために適する。

【0034】アルキル基R中のCH₃プロトンの%は好ましくは47乃至89%間であり、一方CH及びCH₂プロトンの%は53乃至11%間である。Rは好ましくはOH基に対してo-位及び/またはp-位にある。殊に好適な具体例において、オルト成分に対する上限は20%である。連鎖停止剤は一般に用いるジフェノールをベースとして0.5~10モル%、好ましくは1.5~8モル%の量で用いる。ポリカーボネートAは有利には界面法による公知の方法で製造し得る[H. シュネル「ポリカーボネートの化学及び物理」、ポリマー・レビューズ(PolymerReviews)、第IX巻、33頁以下、インターサイエンス出版1964参照]。

【0035】この方法において、式(I a)に対応するジフェノールを水性アルカリ相に溶解する。他のジフェノールとのコポリカーボネートを製造するため、ジフェノール(I a)及び他のジフェノール例えば式(I e)に対応するものを用いる。分子量を調節するために、例えば式(I f)に対応する連鎖停止剤を加え得る。次に溶液を好ましくはポリカーボネートを溶解する不活性有機相の存在下で界面縮合法によりホスゲンと反応させる。反応温度は0乃至40℃間である。

【0036】随時用いる分枝鎖剤(好ましくは0.05~2.0モル%)は水性アルカリ相中のジフェノールと共に導入するか、または有機溶媒中で溶液の状態ホスゲン化の前に加えるかのいずれかであり得る。ジフェノール(I a)及び他の任意のジフェノール(I e)以外にまた、そのモノ-及び/またはビス-クロロ炭酸エステルを用いることができ、有機溶媒中の溶液の状態で加える。この場合、連鎖停止剤及び分枝鎖剤の量は式(I a)及び随時式(I e)に対応するジフェノレート単位のモル量により決められ、クロロ炭酸エステルを用いる場合、ホスゲンの量はこれに対応して公知の方法で減少させ得る。

【0037】連鎖停止剤並びに随時分枝鎖剤及びその炭酸エステルに滴する有機溶媒は例えば塩化メチレン、ク

10

20

30

40

50

クロロベンゼン、より殊に塩化メチレン及びクロロベンゼンの混合物である。用いる連鎖停止剤及び分枝鎖剤は随時同様の溶媒中に溶解し得る。

【0038】塩化メチレン、クロロベンゼン並びに塩化メチレン及びクロロベンゼンの混合物を例えば界面重縮合反応に対する有機相として用いる。

【0039】例えばNaOH溶液を水性アルカリ相として用いる。界面法によるポリカーボネートAの製造は常法において第三級アミン、より殊に第三級脂肪族アミン例えばトリブチルアミンまたはトリエチルアミンの如き触媒により触媒し得る。触媒は用いるジフェノールのモル数をベースとして0.05~10モル%の量で使用し*

範囲の分子量 \bar{M}_w (重量平均、予備校正後のゲルクロマトグラフィーにより測定

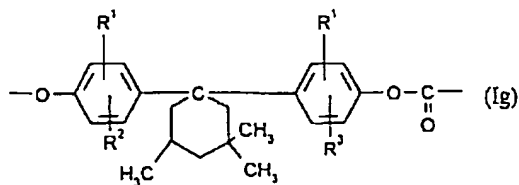
【0043】)を有する。これらのものは直鎖状もしくは分枝鎖状であり、そしてジフェノール(Ia)をベースとするホモポリカーボネートまたはコポリカーボネートである。

【0044】ジフェノール(Ia)の配合は高い耐熱性及び他の好ましい特性を特徴とする新規なポリカーボネートの生成を与える。これは殊にmが4または5である式(Ia)に対応するジフェノールをベースとするポリカーボネート及び R^1 及び R^2 が相互に独立して式(Ia)に対して定義される意味を有し、そして殊に好適な具体例において水素を表わす式(Ib)に対応するジフェノールをベースとするポリカーボネートに適用される。

【0045】従って、殊に好適なポリカーボネートAはmが4または5である式(I)に対応する構造単位のもの、更に殊に式(Ig)

【0046】

【化6】



【0047】式中、 R^1 及び R^2 は式(I)に定義されるものであるが、好ましくは水素である、に対応する構造単位のものである。

【0048】殊に R^1 及び R^2 が水素である式(Ib)に対応するジフェノールをベースとするこれらのポリカーボネートは高い耐熱性に加えて予期せず高いUV安定性及び良好なメルト・フロー挙動を示す。

【0049】加えて、ポリカーボネートの特性は他のジフェノール、更に殊に式(Ie)に対応するものとの組合せにより好適に変え得る。これらの如きコポリカーボネートにおいて、式(Ia)に対応するジフェノールはジフェノール単位100モル%の全量をベースとして100~2モル%、好ましくは100~10モル%、より

*得る。触媒はホスゲン化の前か、その際中か、またはその後でも加え得る。

【0040】ポリカーボネートAは均一相中で公知の方法、いわゆる「ピリジン法」により、そして例えばホスゲンの代りにジフェニルカーボネートを用いる公知の溶融エステル転移法により製造し得る。

【0041】ポリカーボネートAは好ましくは少なくとも10,000、より好ましくは20,000~300,000の範囲、最も好ましくは20,000~80,000の

【0042】

【外3】

好ましくは100~30モル%、最も好ましくは100~50モル%の量で存在する。

【0050】ハロゲンを含まぬ溶媒(B)は殊に脂肪族、環式脂肪族、芳香族炭化水素例えばトルエン、キシレン；ケトン例えばアセトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、ブタノン；エステル例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシプロピルである。

【0051】好適な溶媒はトルエン、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、ブタノン、酢酸メトキシプロピルである。

【0052】殊に好適な溶媒はトルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルエチルケトンである。

【0053】

【実施例】本発明を説明するために、顔料、フィラー、補助剤12重量部、47,000

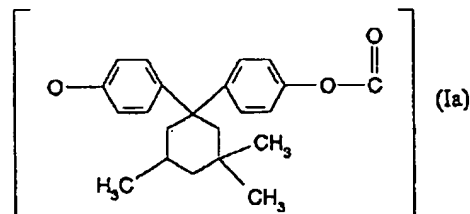
【0054】

【外4】

の分子量 \bar{M}_w を有するポリカーボネート(Ia)

【0055】

【化7】



【0056】30重量部、Solvesso 100、Esso製の炭化水素溶媒58重量部の組成を有するスクリーン印刷インクを製造し、そしてポリカーボネートフィルムを印刷するために用いた。かくして印刷されたフィルムは射出型中に置かれ、そしてポリカーボネートを用いて300℃でインカート成形した。着色された印刷パターンはコントラストに富み(スクリーン印刷インクの溶融なし)、そしてポリカーボネートに対して高い接着性を示した。

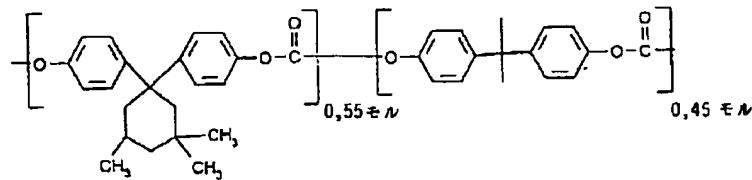
【0057】

【外5】

分子量 \bar{M}_w 37,000の式

*【0058】

【化8】



【0059】に対応するコポリカーボネートに関して同等に良好な結果が得られた。

【0060】結合剤としてポリアクリレートを含むスクリーン印刷インクを用いて行われた比較試験において、着色された印刷パターンは不鮮明であった。

※【0061】本発明の主なる特徴及び態様は以下のとおりである。

【0062】

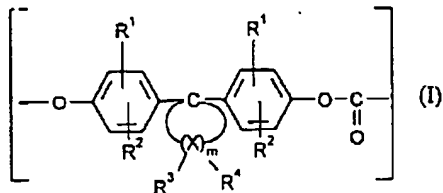
【外6】

1. 結合剤として少なくとも10,000の分子量 \bar{M}_w （重量平均）を有し、

【0063】式（I）

【0064】

【化9】



【0065】式中、 R^1 及び R^2 は相互に独立して水素、ハロゲン、 C_{1-8} アルキル、 C_{6-6} シクロアルキル、 C_{6-10} アリールアルキルを表わし、 m は4~7の整数であり、 R^3 及び R^4 は各Xに対して個々に選ぶことができ、★

★かつ相互に独立して水素または C_{1-6} アルキルを表わし、そしてXは炭素を表わし、但し少なくとも1個の原子Xで、 R^3 及び R^4 は共にアルキルである、に対応する二官能性カーボネート構造単位を含む熱可塑性芳香族ポリカーボネート、及び好ましくはハロゲンを含まぬ溶媒または溶媒混合物を含む耐熱性で柔軟なスクリーン印刷インク。

【0066】2. 芳香族ポリカーボネートが少なくとも30モル%の式（I）に対応する二官能性カーボネート構造単位を含む、上記1に記載のスクリーン印刷インク。

【0067】

【外7】

3. 芳香族ポリカーボネートが10,000~300,000の範囲の分子量 \bar{M}

【0068】 w （重量平均）を有する、上記1に記載のスクリーン印刷インク。

【0069】4. 溶媒として芳香族炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、アルコールまたはフェノールを含む、上記1に記載のスクリーン印刷インク。

【0070】5. 280℃以上の温度でのインサート成形により射出成形製品を化粧し、その際に射出成形化合物として好ましくはポリカーボネートを用いることからなる、上記1に記載のスクリーン印刷インクの使用。

フロントページの続き

(72)発明者 ベーター・カペレン

ドイツ47803クレーフェルト・インラター

シユトラーセ791